

10611890
12.09.03

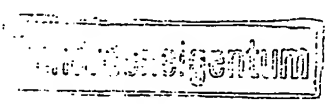
⑤

Int. Cl. 2:

B 01 D 53/02

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 41 565 A 1

①

Offenlegungsschrift

28 41 565

②

Aktenzeichen:

P 28 41 565.8

③

Anmeldetag:

23. 9. 78

④

Offenlegungstag:

3. 4. 80

③

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus Gasen

⑦

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦

Erfinder:

Puppe, Lothar, Dipl.-Chem. Dr.; Reiß, Gerhard, Dipl.-Ing.;
5090 Leverkusen

DE 28 41 565 A 1

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Reinigung von Quecksilber-haltigen Gasen mit Hilfe von Molekularsiebzeolithen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Quecksilber-haltige Gas mit modifizierten Molekularsiebzeolithen, die in der ionenausgetauschten Form neben Übergangsmetall-ionen zusätzlich Silber enthalten, in Kontakt bringt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetalle Kupfer, Zink, Cadmium, Mangan und/oder Nickel vorliegen.
- 3) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolithe Silber in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% enthalten.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Übergangsmetall und Silber in reduzierter Form vorliegen.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Br/Kd 21. Sep. 1978

Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus Gasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Quecksilber aus Gasen mit Hilfe von Zeolithen, die neben Übergangsmetallionen noch in geringen Mengen Silber enthalten.

Wasserstoff, wie er z.B. bei der Chloralkalielektrolyse anfällt, enthält nach der Reinigung noch ca. 5-30 ppm Quecksilber. Für bestimmte Anwendungen, wie z.B. Hydrierung von für die menschliche Ernährung bestimmten Fetten oder Hydrierungen, deren Katalysatoren gegenüber Quecksilber empfindlich sind, ist dieser Restgehalt an Quecksilber zu hoch. Außerdem ist es unwirtschaftlich, derart große Mengen an Quecksilber nicht wiederzugewinnen. Zur Feinreinigung des Wasserstoffs sind mehrere Verfahren bekannt. So lassen sich beispielsweise die Quecksilberanteile durch Tiefkühlung des Wasserstoffs auf Temperaturen von -40 bis -50°C weitgehend entfernen.

- 2 -
- 3 -

Auch adsorptive Verfahren lassen sich zur Quecksilberentfernung aus den verschiedensten Gasen, wie z. B. Methan, Luft, Stickstoff, Sauerstoff einsetzen. Eine besonders wichtige Anwendung ist die Entfernung des Quecksilbers aus Abgasen. Mit Jod bzw. Chlor imprägnierte oder auch mit Kupfer oder Silber beladene Aktivkohlen sind dafür geeignet. Allerdings ist die Regenerierung derartiger Aktivkohlen nur mit großen Schwierigkeiten verbunden, was ihren breiten technischen Einsatz bisher noch nicht ermöglicht hat.

Neben einer Reihe von ähnlichen mit amalgambildenden Metallen imprägnierten Trägermaterialien wie z. B. Kiesel-erden, Al_2O_3 , Silikaten oder auch Alumosilikaten wurden außerdem Zeolithe vorgeschlagen, um Quecksilber aus Gasen zu entfernen.

Ferner wird die Adsorption von dampfförmigem Quecksilber bei hohen Temperaturen an wasserfreien Molekularsieben beschrieben. Die zeolithischen Molekularsiebe werden hierbei in der Natriumform verwendet (J. Chem. Soc (A) 1967, S. 19).

Der Einsatz von mit Cu, Te, Hg, Ag, Pd und Au ausgetauschten Zeolithen zur Adsorption von Quecksilber bei niedrigen Temperaturen und in der nicht aktivierten Form wird in der DE-OS 2 409 687 beschrieben.

- 4 -

Es ist auch bekannt, die Adsorption von Quecksilber aus Wasserstoff so vorzunehmen, daß das Silber und Kupfer in metallischer hochdisperser Form im zeolithischen Molekularsieb zum Einsatz kommen (Z.prikl. chem.48 (1975) 11, S. 2433).

In der DE-OS 2 203 033 wird die Verwendung von feinverteilten Metallen auf anorganischen Trägern wie Silikaten oder Alumosilikaten zur Adsorption von dampfförmigem Quecksilber vorgeschlagen.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die mit den verschiedenen Metallen versehenen Träger jeweils deutlich untereinander abgestufte Wirksamkeiten aufweisen.

So zeigen z. B. die mit Silber in kationischer bzw. in metallischer Form versehenen Träger die höchste Wirksamkeit bei der Entfernung von Quecksilber aus Gasen. Derartige Träger sind allerdings sehr teuer bzw. lassen sich nur mit großem Aufwand regenerieren.

Die mit Kupfersalzen getränkten bzw. ausgetauschten Träger, die eventuell auch reduziert worden sind, sind zwar kostengünstiger, aber ihre Wirksamkeit ist auch im Vergleich zu den silberhaltigen Trägern deutlich geringer.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das es erlaubt, Quecksilber aus Gasen zu entfernen und das dadurch gekennzeichnet ist, daß zur Adsorption modifizierte Zeolithe eingesetzt werden, die in der Ionenausgetauschten Form neben den Übergangsmetallionen wie z.B. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} oder auch Ni^{2+} , Pd^{2+} , Au^{+} noch zusätzlich kleine Mengen an Ag^{+} enthalten.

Als Zeolith-Material eignen sich synthetische und natürliche Zeolithe gleichermaßen. Bevorzugt werden Zeolith A, Zeolith L, Zeolith X, Zeolith Y, Chabasit, Erionit, Mordenit oder auch Clinophtholith. Ganz besonders bevorzugt wird Zeolith A und Zeolith X bzw. Zeolith Y eingesetzt. Der Anteil an Silber in den Adsorptionsmitteln beträgt von 0,01 bis 5 Gew.-%. Zeolithe mit Kombinationen von zwei oder mehreren Übergangsmetallen - neben dem Silber - sind für das erfindungsgemäße Verfahren ebenso gut geeignet.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß die neben Übergangsmetallionen noch kleine Mengen an Silber enthaltenden Zeolithe eine deutlich bessere Wirkung hinsichtlich der Entfernung des Quecksilbers aus Gasen zeigen als aus der Summe der Einzelkomponenten zu erwarten gewesen wäre.

So lassen sich beispielsweise bei Raumtemperatur mit einem Zeolith X, der 8 % Cu in Form von Cu^{2+} -Ionen enthält und der bei 200°C im Stickstoffstrom aktiviert worden ist, 30 Liter Gas pro Gramm Zeolith reinigen. Das Gas, das vor Adsorber-Eintritt eine Quecksilber-Konzentration von 6 mg_m^3 aufweist, enthält nach Passieren der Adsorbens-Schüttung nur noch $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_m^3$ ($1,2 \mu$) Quecksilber als Restkonzentration (Schlupf). Wird ein Zeolith X verwendet, der 0,5 % Silber in Form von Ag^{+} -Ionen enthält, so können damit nur 5 Liter Gas mit einer Quecksilber-Konzentration 6 mg_m^3 gereinigt werden. Der Schlupf beträgt hierbei $0,5 \mu$ Quecksilber.

- 5 -
 . 6 .

Wie aus Fig. 1 und Fig. 2, die zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen, ersichtlich ist, werden mit zunehmender Konzentration an Übergangsmetallionen im ausgetauschten Zeolith die gereinigten Gas-Mengen pro Gewichtseinheit Zeolith größer und die Restkonzentrationen im gereinigten Gas geringer. Die gemäß Fig. 1 und Fig. 2 eingesetzten Adsorptionsmittel entsprechen den Proben gemäß Tabelle 1. Fig. 1 stellt die Entfernung von Quecksilber aus Wasserstoff dar, während Fig. 2 die Hg-Entfernung aus einem Luft/N₂/CH₄-Gemisch zeigt. Dabei wird auf der Ordinate die Konzentration beim Austritt in $10^{-3} \text{ mg} = \gamma \text{ Hg/m}^3$ Gas und auf der Abszisse die gereinigte Gasmenge in dm^3/g Zeolith angegeben. Die Ziffer der Kurven entsprechen den Proben gemäß Tabelle 1.

Die Wirksamkeit der einzelnen Übergangsmetalle weist deutliche Unterschiede auf. So haben z. B. bei gleichen Ionenaustauschgrad α silberausgetauschte Zeolithe einen

$$\alpha = \frac{\text{Mol Na}_2\text{O vor Austausch} - \text{Mol Na}_2\text{O nach Austausch}}{\text{Mol Na}_2\text{O vor Austausch}}$$

geringeren Schlupf und eine größere Reinigungskapazität als kupferausgetauschte Zeolithe. Der Austauschgrad beträgt im allgemeinen 0,1 bis 1,0.

Wird nun zur Reinigung von quecksilberhaltigen Gasen ein Zeolith verwendet, der neben 5 % Cu noch 0,5 % Silber enthält, so können bei einer Ausgangskonzentration von 6 mg Hg/m^3 jetzt 60 Liter Gas pro Gramm Zeolith auf eine Restkonzentration von 0,2 γ gebracht werden.

2841565

- 6 -
• 7 •

Durch die Kombination von beispielsweise Kupfer mit geringeren Mengen an Silber ist es möglich geworden, fast die hohe Reinigungswirkung der hochausgetauschten Silberzeolithe zu erreichen.

Le A 19 090

030014/0362

Tabelle 1:

Probe 1	Al_2O_3 mit 15 % Cu
Probe 2	Zeolith X mit 2,5 % Cu
Probe 3	Zeolith X mit 8 % Cu
Probe 4	Zeolith X mit 0,5 % Ag
Probe 5	Zeolith X mit 10 % Ag
Probe 6	Zeolith X mit 5 % Cu und 0,1 % Ag
Probe 7	Zeolith X mit 5 % Cu und 0,5 % Ag
Probe 8	Zeolith X mit 6 % Cu und 1 % Ag
Probe 9	Zeolith X mit 4 % Cu und 3 % Ag

Alle Zeolith-Proben wurden in granulierter, bindemittelfreier Form mit einer Korngrößenfraktion von 1-4 mm verwendet. Die Zeolith-Granulate wurden vor dem Versuch jeweils mit trockenem Stickstoff bei 200 °C 8 Stunden lang aktiviert. Die Herstellung des Zeolithgranulats erfolgte gemäß DE-AS 1 165 562 und der Ionenaustausch wurde gemäß DE-AS 1 302 402 durchgeführt.

Es ist ebenfalls möglich, die Aktivierung des Zeoliths für das erfindungsgemäße Verfahren mit Hilfe von Wasserstoff bei Temperaturen bis zu 350 °C vorzunehmen. Hierbei erhält man naturgemäß die reduzierte Form der mit Übergangsmetallen ausgetauschten Zeolithe.

Die Adsorption des Quecksilbers erfolgte mit den getrockneten Gasen wie z. B. Wasserstoff, Luft, Stickstoff oder auch Methan. Vor der Adsorption wurden die Gase zur defi-

2841565

- 8 -

. 9 .

nierten Beladung mit Hg erst durch eine mit Quecksilber gefüllte Waschflasche geleitet und anschließend die mit den ionenausgetauschten Zeolith-Granalien gefüllte Adsorptionssäule geleitet.

Die Konzentration an Quecksilber im Gas vor Eintritt in die Adsorptionsapparatur betrug zwischen 2-6 mg Hg/m³ Gas. Die Adsorption erfolgte bei Raumtemperatur und die Verweilzeit betrug 5 Sekunden.

Bei der technischen Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens kann in den üblichen, thermisch
regenerierten Adsorptionsanlagen gearbeitet werden.

Le A 19 090

030014/0362

-10-
Leerseite

Nummer: 28 41 565
 Int. Cl. 2: B 01 D 53/02
 Anmeldetag: 23. September 1978
 Offenlegungstag: 3. April 1980

- 11 -

2841565

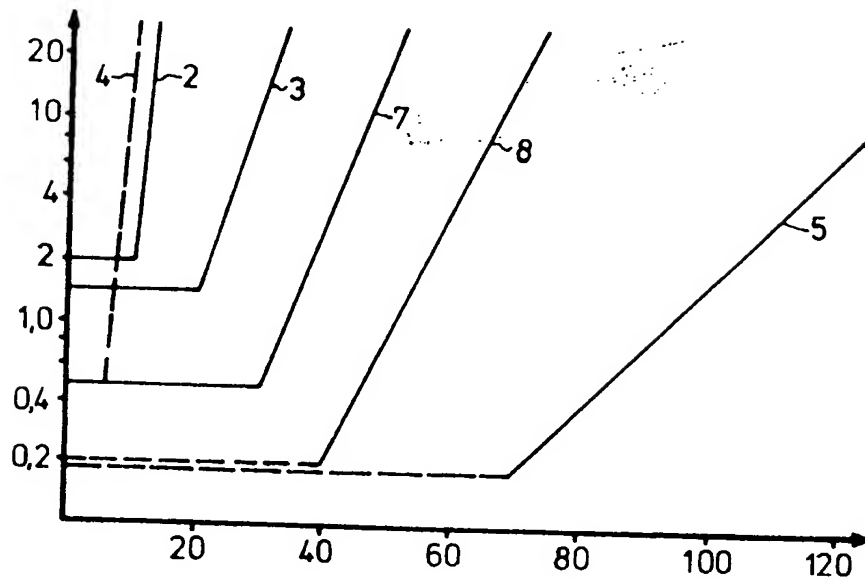


FIG. 1

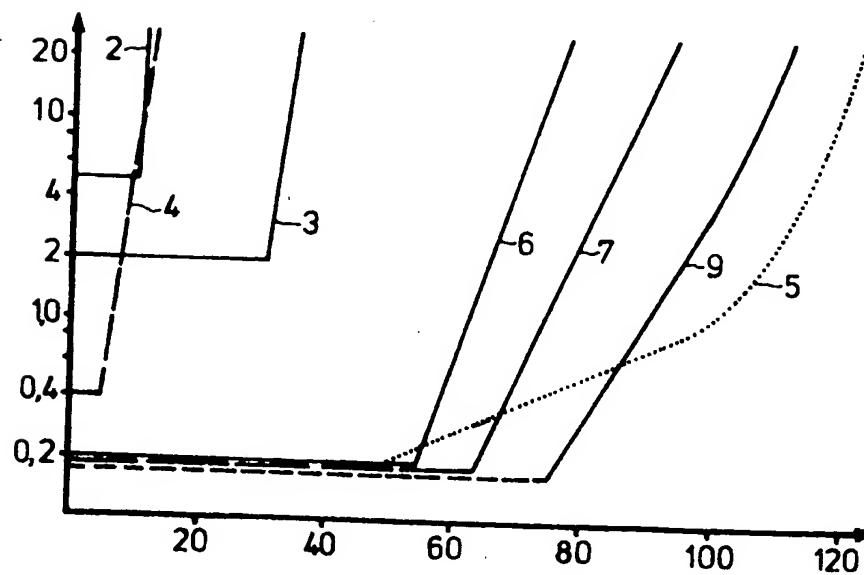


FIG. 2

030014/0362